Über Amidoazobenzolparasulfosäure.

Von Prof. **J. V. Janovsky.**

(Mit 5 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1883.)

In der letzten Arbeit über die Substitutionsproducte der Azobenzolparasulfosäure beschrieb ich ein Derivat, welches durch Reduction der Paranitroazobenzolparasulfosäure mit Zinnchlorür erhalten wurde und dessen Analyse auf die Formel

$$C_{12}H_8N_2 . (NH_2) . SO_3H$$

beziehungsweise[1]

$$C_{12}H_8 . N_2 . H_2(NH_2) . SO_3H$$

deutete.

Ich behielt mir vor, die Reactionen dieser Säure ausführlich zu studieren, da ja die Analyse allein in dem Falle gar keinen Aufschluss geben konnte, wie aus folgenden Zahlen erhellt. Die Elementaranalyse beider Substanzen ergibt:

für Amidoazobenzolsulfosäure	für Amidohydroazobenzolsulfosäure
C = 51·94[2]	C = 51·58
H = 3·98	H = 3·94
N = 15·15	N = 15·08
S = 11·57	S = 11·48

Die Differenzen fallen mit Ausnahme der des Kohlenstoffs innerhalb der Fehlerquellen der Methoden selbst. Eingehende Untersuchungen ergaben, dass die von mir in der oben citirten Abhandlung durch Reduction erhaltene Säure eine Hydroazoverbindung ist, und zwar einer Säure, welche sowohl bei Behandlung

---

1 Siehe diese Berichte p. 714. 1883.
Für C = 11·97, N = 14·01, S = 31·98.

der Paranitrosäure mit Zinnchlorür, als auch mit Amonsulfhydrat erhalten wird. Behandelt man die oben erwähnte Hydrazosäure mit Kaliumnitrit, so oxydirt sich dieselbe zuerst zu einer im Nachfolgenden genau beschriebenen Amidoazosäure, welche letztere erst dann sich diazotiren lässt. Ob durch Zinnchlorür Azo- oder Hydroazoverbindungen entstehen, hängt wesentlich von der Zeitdauer ab; es scheint jedoch, dass vorwiegend leicht in der sauren Zinnchlorürlösung Hydroazoverbindungen entstehen. Da es sich, wie bei meiner Arbeit, darum gehandelt hat, zu erforschen, ob die directen Substitutionsproducte der Azobenzolsulfosäure identisch wären mit der durch Diazotirung und nachherige Umlagerung erhaltenen, so musste ich zwei wohlcharakterisirte Substanzen wählen, deren Salze in Bezug auf Löslichkeit, Färbung etc. einen Aufschluss geben konnten.

Es ist mir nun gelungen, die Amidoazobenzolsulfosäure zu isoliren, und zwar sowohl durch reservirten Abbau der Nitroverbindung:

$$\underset{(4)}{C_6H_4NO_2}.\underset{(1)}{N}=\underset{(1)}{N}.\underset{(4)}{C_6H_4SO_3H},$$

durch Zinnchlorür als durch Amonsulfhydrat; letztere Methode ist zur Bereitung der Amidosäure vorzuziehen, während die erste eine fast theoretische Ausbeute an Hydorazoamidosäure liefert.

Behandelt man die Paranitroazobenzolparasulfosäure in alkoholischer Lösung am Wasserbade mit der theoretisch berechneten Menge von Ammonhydrosulfid, so resultirt eine dunkle braunrothe Lösung, welche bei Zusatz von Salzsäure fast alle Amidosäure nebst Schwefel fallen lässt. Die Säure lässt sich am besten durch Kochen mit kohlensaurem Baryum, umkrystallisiren des Barytsalzes und Zersetzen derselben mit Salzsäure rein darstellen. Das Rohproduct selbst kann nicht Umkrystallisirt werden, da es in Wasser sehr schwer löslich ist, sowohl in kaltem, als in heissem.

100 CC. Wasser lösen bei 22° C. 0·0196 Grm. Säure.

Mit Salzsäure gefällt bildet sie einen lachsfarbigen, krystallinischen Niederschlag, der in mikroskopischen Schuppen krystallisirt. Beim Trocknen wird die Säure ähnlich dem Benzidin, jedoch etwas heller.

Die Salze der Säure krystallisiren leicht und sehr schön. Die Analyse der Säure ergab:

$$\text{in 100 Theilen } S = 15 \cdot 61 \text{ im Mittel und}$$
$$N = 15 \cdot 43 - 15 \cdot 28.$$

Die Wasserbestimmung ergab 6·404 Aq., was auf 1 Molekül Krystallwasser (berechnet = 6·102) deutet; da die Säure aus der Paranitrosäure entsteht, da sie ferner auch als Zwischenproduct bei der Bildung der Hydroazosäure auftritt, und bei völligem Abbau Paraphenylendiamin (Siedetemperatur 140° C.) und Sulfanilsäure (1·4) liefert, so muss diese Säure als das richtige Amidoderivat der Azobenzolparasulfosäure angesehen werden.

Die Formel der Säure ist demnach

$$\underset{(4)}{C_6H_4}(NH_2)\underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N} . C_6H_4\underset{(4)}{SO_3}H + Aq.$$

Die Formel der in der vorigen Arbeit beschriebenen Säure ist zu

$$C_6H_4(NH_2)NH - NH . C_6H_4SO_2H$$

zu berichtigen.

Die Lösungen der Amidosäure sind schwach gelb gefärbt, die der Salze aber intensiv gelb.

Das Kaliumsalz der Säure hat die Formel

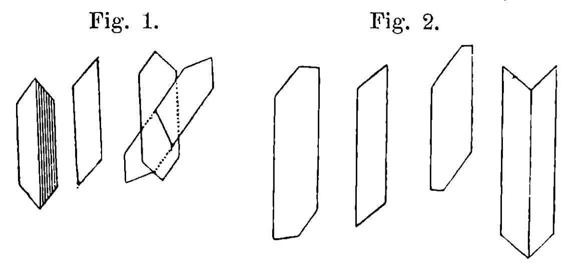
$$C_{12}H_8(NH_2)N_2 . SO_3Ka + Aq.$$

Die Analyse ergab

$$Ka = 12 \cdot 58 \text{ statt } 12 \cdot 37 \text{ — Wasser} = 5 \cdot 70 \text{ statt } 5 \cdot 31.$$

Das Salz krystallisirt in schönen goldglänzenden Platten von beistehender Form, rhombisch ($\breve{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$), ist in Wasser

Fig. 1. Fig. 2.



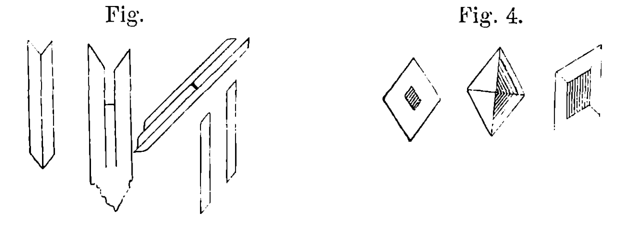
leicht löslich, besonders in warmem und sehr hygroskopisch.

Das Natriumsalz ist leicht löslich, undeutlich krystallisirbar.

Das Barynmsalz ist sehr charakteristisch, krystallisirt in centimeterlangen feuerfarbigen Nadeln, aus heissen Lösungen rasch gekühlt in kleineren schwachen Nadeln; die Krystalle der ersteren Form sind wie in Fig. 2, die kleineren unter der Loupe, wie in Fig. 3 und geben sehr schöne Polarisationserscheinungen. Die Löslichkeit in Wasser von 24° C. ist in 100 CC. = 0·064 Grm. Barytsalz; in heissem Wasser ist es beträchtlich leichter löslich; die Lösungen sind satt orange und erinnern in der Farbe an verdünnte Lösungen von Echtgelb;[1] mit Säuren wird die freie Säure selbst aus verdünnten Lösungen abgeschieden, wobei eine schwache Röthung erfolgt. Die Analyse ergab Ba = 19·77—19·79 statt 19·82 — Wasser = 13·92 statt 13·51 theoretisch. Das hygroskopische Wasser ist sehr schwer zu entfernen.

Die Formel = $(C_{12}H_8(NH_2)N_2 . SO_3)^2Ba + 6Aq$.

Ebenso charakteristisch ist das Kalksalz, welches in heissem Wasser leicht löslich, in kaltem aber sehr schwer löslich


Fig. Fig. 4.

ist, es krystallisirt in gelben, perlmutterglänzenden Blättern beim Erkalten der Lösungen heraus, der Calciumgehalt = 6·62 statt 6·75, der Wassergehalt = 10·59—10·71 statt 10·84, an der Luft verwittert das Salz.

Die Formel derselben ist $(C_{12}H_8(NH_2)N_2SO_3)^2Ca + 4Aq$.

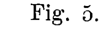
Die Löslichkeit des Salzes ist in 100 CC. Wasser = 0·258 bei 20° C.

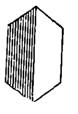
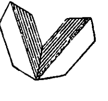
Aus verdünnten Lösungen krystallisirt das Kalksalz in grossen rhombischen Platten, die entweder ein Prisma mit einem Pinakoïde oder auch in Formen von P mit $\infty \breve{P} \infty$ oder in sehr flachen Pyramiden auftreten.

Das Strontiumsalz krystallisirt in sehr schönen, langen, biegsamen Nadeln, die ähnlich denen des Barytsalzes sind, mit 2 Mol. Krystallwasser.

[1] Dem Natron-(oder Ca, Ba)Salz der Sulfosäuren des Amidoazobenzols.

Schliesslich wurde noch das Bleisalz gemacht. Dieses krystallisirt in kleinen Plättchen, die unter dem Mikroskope im polarisirten Licht eine auffallende Streifung zeigen und die zur Hälfte dunkel, zur anderen licht erscheinen. Die Löslichkeit des Bleisalzes bestimmte ich in 100 Theilen = 0·064 bei 20° und 0·066 bei 24° C., also nahezu dieselbe wie beim Barytsalze.


Fig. 5.

Die Analyse ergab Wasser: 0·2 Procent, es krystallisirt somit wasserfrei. Blei wurde gefunden 27·41 — berechnet 27·34.

Ich bestimmte die Löslichkeitsverhältnisse so vieler Salze deshalb, weil gerade diese Säure einen Aufschluss über die Natur der Substitutionsproducte der Azoverbindungen versprach. Wenn die Eigenschaften der Amidoazobenzolparasulfosäure identisch wären mit denen der Säure, welche durch Diazotirung der Sulfanilsäure und nachherige Condensation mit Anilin entsteht, so wäre hiedurch der directe Beweis geliefert, dass die aus Diazokörpern, wie auch aus Azokörpern dargestellten Producte identisch sind.

Es wurden nun behufs Vergleichung die Salze der Echtgelbsäure dargestellt, und zwar wurde dieselbe nicht durch Sulfirung des Amidoazobenzols, sondern aus Sulfanilsäure in salzsaurer Lösung durch vorsichtiges Einträufeln von Kaliumnitrat und nachherigem Zusatz von Anilin, wie auch aus Sulfanilsäure in essigsaurer Lösung, Diazotirung derselben und Condensation mit Anilinchlorhydrat dargestellt.

Die freie Säure färbt sich mit Salzsäure roth, bildet aber ebenso beim Eintrocknen Schuppen, die Benzidin ähnlich sind; sie krystallisirt aber mit $1^1/_2$ Aq, während weisse Säure mit 1 Aq sich abscheidet.

Die Löslichkeit der Säuren ist auch verschieden; von der Säure aus

	Azobenzolsulfos	Diazobenzolsulfos
lösen 100 Theile Wasser	0·0196 Grm.	0·0144 Grm. bei 22° C·

Die Verschiedenheit beider Säuren tritt aber noch auffallender in den Salzen hervor. Die letzteren, welche Herr H. Schwitzer untersuchte, erweisen sich bezüglich der Löslichkeit verschieden. Auch die Krystallform und Krystallisationsfähigkeit ist verschieden. Bei der Untersuchung machten wir die Beob-

achtung, dass bei der Condensation der Diazobenzolparasulfosäure mit Anilin oder Salzen jeweilig zweierlei Säuren entstehen, die in der Löslichkeit verschieden und deren Salze auffallend ungleich löslich sind.

Wird nämlich die rein dargestellte Säure des Echtgelbs mit Baryum oder Calciumcarbonat behandelt, so scheidet sich beim Erkalten ein schwer lösliches Barytsalz und Kalksalz aus, während die Hauptmasse der Salze in einer dunkelroth gefärbten Mutterlauge zurückbleibt. Wir gedenken diese leicht löslichen Salze, welche den Hauptbestandtheil ausmachen, später eingehend zu untersuchen. Sie werden mit Säuren tiefroth, wie das Echtgelb (Natronsalz) des Handels und scheiden nur in concentrirter Lösung eine Säure ab, mit Salzsäure oder Essigsäure behandelt. Aber auch die schwerer löslichen Salze, die vorerst in Parallele mit den der isomeren Amidazobenzolsulfosäure gebracht werden mussten, sind in der Form und Löslichkeit sehr verschieden von den Salzen der direct substituirten Säure.

Das Baryumsalz der Säure aus:

Azobenzolparasulfosäure		Diazobenzolparasulfosäure
krystallisirt monoklin		rhombisch.
Die Löslichkeit ist 0·064		0·052 bei 20° C.
Formel		
$(C_{12}H_8NH_2 . N_2SO_3)^2Ba+6Aq$	—	$(C_{12}H_8NH_2 . N_2SO_3)^2Ba+6Aq$.
Das Calciumsalz krystallisirt in grossen Platten.		krystallisirt in kleinen Warzen oder Plättchen mikroskopisch.
Die Löslichkeit ist 0·258		0·1672.
Formel		
$(C_{12}H_8NH_2 . N_2SO_3)^2Ca+4Aq$	—	$(C_{12}H_9NH_2 . N_2 . SO_3)^2Ca+2Aq$.

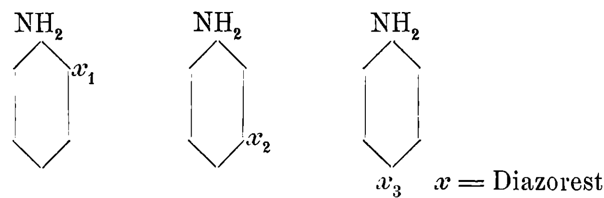
Gefunden wurde von Herrn Schwitzer der Wassergehalt

des Baryumsalzes	13·50 statt	13·55 Aq.
Baryum.	19·81	19·82 Ba.
im Kalksalze Wasser	5·25	5·73 Aq.
Calcium	6·63	6·75 Ca.

Die von mir aufgestellte Formel der Säure bezieht sich auf die schwer lösliche Säure

$$C_{12}H_8N_2 . NH_2 . SO_3H + 1^1/_2 \text{ Aq}.$$

Wie gesagt, treten diese Salze nur in geringer Menge auf, die Hauptmasse des Productes sind leicht lösliche Salze — die die bekannten Eigenschaften des Echtgelbes besitzen, stark färben, mit Säuren roth werden und nur schwierig gross krystallisiren, während die Salze meiner Säure ungemein leicht krystallisiren und gleich bei der ersten Krystallisation rein erhalten werden. Aus obigem geht hervor, dass die Salze der Echtgelbsäure nicht identisch sind mit denen meiner Säure, beziehungsweise dass das Product, welches durch Diazotirung der Sulfanilsäure und Condensirung mit Anilin erhalten wird, nicht identisch mit der aus Azobenzolparasulfosäure erzeugten Amidosäure ist, obzwar beide bei völligem Abbau Sulfanilsäure und Paraphenylendiamin geben. Für meine Säure ist das zweifellos, weil sowohl die Nitrosäure, als auch die Hydroazosäure und die Amidosäure abgebaut wurden und immer das gleiche Resultat gaben, so dass ich sicher sein konnte, dass während der Nitrirung und Amidirung keine Umlagerung stattgefunden hat. Ob die Echtgelbsäure völlig abgebaut wurde, ist mir nicht bekannt, aber das Amidoazobenzol ergab nach G. Schmidt[1] (siehe auch Kolbe, Bd. III, a. pag. 376) Anilin und Paraphenylendiamin. Da nur das Echtgelb des Handels entweder aus Sulfanilsäure oder Amidoazobenzol erzeugt wird, so muss man annehmen, dass in beiden Producten die Amidogruppe zur Stickstoffgruppe in der Stellung 1 : 4 steht. Ich selbst hatte bis jetzt nicht Zeit, den völligen Abbau zu wiederholen, will es aber umsomehr thun, als doch nach obigem bei der Condensation zweierlei Salze entstehen, deren Isomerie sich durch die Stellung



des Diazorestes gegen die Amidogruppe erklären liesse, somit auch neben Paraphenylendiamin noch ein anderes Diamin beim

[1] Ber. der deutschen chem. Gesellsch. V. pag. 480.

Abbau entstehen müsste. Jedenfalls kommt meinen Substitutionsproducten die Formel

$$SO_3H \langle \quad \rangle N = N \langle \quad \rangle NH_2$$

zu, wenn die Formel des Azobenzols, wie jetzt üblich, mit den Stickstoffatomen zusammenhängend bezeichnet wird.

Ob sich die Verschiedenheit auch bei anderen Substitutionsproducten, namentlich der Hydroxyl, ferner Diaamido- und Dioxyverbindungen, welche Isomere der Chrysoidine und Tropaëline sein müssen, zeigt, kann nur durch sehr eingehende Experimente constatirt werden, die eben im Gange sind. Ich erlaube mir deshalb noch nicht den allgemeinen Schluss zu ziehen, wenngleich das ganze Verhalten der directen Substitutionsproducte des Azobenzols, wie besonders ihre Beständigkeit, darauf hindeutet, dass sie nicht identisch sind mit den sogenannten Azokörpern, die durch Diazotirung und Umlagerung erhalten werden. Ich behalte mir vor, nach den Ferien die weiteren Untersuchungen zu publiciren.